

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
«ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ»

**МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ**  
**до лабораторної роботи за темою**  
**«Електрохімічне оксидування алюмінію і його сплавів»**  
для студентів спеціальності «Технічна електрохімія»  
денної та заочної форм навчання

Затверджено  
редакційно-видавничою  
радою університету  
протокол №1 від 20.03.2015

Харків 2016

Методичні вказівки до лабораторної роботи за темою «Електрохімічне окиснення алюмінію і його сплавів» для студентів спеціальності «Технічна електрохімія» денної та заочної форм навчання / уклад. : О.І. Пилипенко. – Х. : НТУ «ХП», 2016. – 36 с.

Укладач О.І. Пилипенко

Рецензент Г.Г. Тульський

Кафедра технічної електрохімії

## ВСТУП

Процес електрохімічного оксидування алюмінію та його сплавів широко використовується в промисловості з метою надання поверхні виробів електроізоляційних властивостей, твердості або зносостійкості, підвищення корозійної стійкості. В ряді випадків кінцевим результатом такого виду обробки є одержання декоративних забарвлених плівок. Оксидування проводять у розчинах на основі неорганічних та органічних кислот або їх сумішей. Найбільш поширене анодування в сульфатній кислоті, однак для спеціальних цілей застосовуються й інші типи електролітів: хромовокислий, оксалатний, сульфосаліцилатний, змішаний.

Метою лабораторної роботи є ознайомлення з теоретичними положеннями і практикою процесу електрохімічного оксидування алюмінію, основними типами електролітів для анодування, дослідження впливу природи електроліту на особливості формування оксидних плівок.

## 1. ОСНОВНІ ПОЛОЖЕННЯ

Алюміній належить до числа активних металів; стандартний потенціал реакції  $\text{Al}^{3+} + 3\bar{e} \leftrightarrow \text{Al}^0$  дорівнює  $-1,66$  В. Тому в активному стані алюміній легко кородує в більшості середовищ. За звичайних умов поверхня алюмінію вкрита тонкою (2–5 нм) оксидною плівкою, наявність якої обумовлює перехід металу у пасивний стан. Плівка захищає алюміній в багатьох нейтральних і слабокислих середовищах (наприклад, органічних кислотах), а також атмосфері, однак внаслідок її малої товщини і низької механічної міцності захист не завжди є достатньо надійним.

При експлуатації виробів з алюмінію в агресивних середовищах на його поверхні утворюється шар продуктів корозії, який не тільки псує зовнішній вигляд деталей, але й призводить до значного погіршення їх механічних характеристик.

Найбільш простим і водночас надійним способом захисту алюмінію і його сплавів від корозії з одночасним наданням виробам спеціальних властивостей є оксидування – процес одержання на поверхні металу оксидних плівок у результаті хімічної або електрохімічної обробки.

Перевагами хімічного способу оксидування є незначна тривалість процесу, простота його виконання, застосування нескладного обладнання, що обумовлює незначну вартість даного процесу.

Хімічне оксидування використовується для захисту деталей від корозії та для формування підшару для нанесення лакофарбових покриттів. Товщина оксидних плівок, які одержують хімічним способом, становить 0,5–4 мкм. Такі плівки мають низьку механічну стійкість, і тому не використовуються в тих випадках, коли необхідними є підвищена твердість або зносостійкість поверхні деталей.

До хімічних методів оксидування відносяться обробка алюмінію у слаболужних розчинах хроматів або розчинах, що містять хромати, фосфатну кислоту і сполуки фтору. У результаті лужного оксидування утворюються плівки товщиною 2–3 мкм, які легко стираються і руйнуються під дією гарячої води і повітря.

Більшою механічною стійкістю і кращими електроізоляційними властивостями характеризуються плівки, одержані в кислих фосфатних розчинах. Товщина оксидно-фосфатних плівок досягає 3–4 мкм. Оксидно-фосфатні плівки є гарним підшаром для лакофарбових покриттів і можуть захищати метал від корозії.

Тонкі щільні плівки, що мають низький електричний опір, отримують при обробці алюмінію у розчинах, які містять хромати і фториди в малих концентраціях. Такі плівки застосовуються для захисту від корозії деталей, на поверхні яких не допускається наявність електроізоляційного покриття.

Для електрохімічного оксидування алюмінію необхідним є використання потужних джерел живлення електролізних ванн, спеціальних пристроїв та обладнання, точне дотримання технологічного режиму, що ускладнює процес і робить його більш вартісним.

Водночас застосування електрохімічних прийомів дає можливість одержати високоякісні плівки з широким спектром властивостей, що забезпечує широке використання цього методу оксидування.

## 1.1. Електрохімічне оксидування алюмінію

Сутність процесу електрохімічного оксидування (анодного окиснення, анодування) полягає в анодній обробці деталей у розчинах, які містять речовини, здатні бути донорами кисню.

Електроліти для анодування розділяють на такі групи:

1) електроліти, які практично не розчиняють оксид алюмінію. До них належать розчини слабких неорганічних і органічних кислот (борної, винної, лимонної) або їх солей. У цих електролітах формуються плівки бар'єрного типу товщиною до 1 мкм, які майже не мають пор і є діелектриками, що використовуються для виготовлення електролітичних конденсаторів. Товщина таких плівок  $\delta_{пл}$  пропорційна напрузі  $U$  на електролізері:  $\delta_{пл} = a \cdot U$ , де  $a$  – коефіцієнт пропорційності, який дорівнює  $1,4 \cdot 10^{-7}$  см/В;

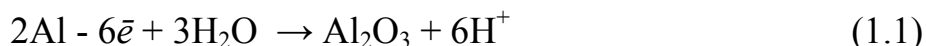
2) електроліти, які помірно розчиняють оксид алюмінію (розчини фосфатної, сульфатної, щавлевої кислот та більш складні суміші). У цих електролітах утворюються пористі плівки, товщина яких, залежно від умов електролізу, становить 1–500 мкм. Такі плівки використовують для захисту від корозії, декоративної обробки, підвищення твердості, електроізоляції.

Окремо виділяють електроліти, які значно розчиняють оксид алюмінію. Одержати плівки значної товщини в них неможливо внаслідок великої швидкості її хімічного розчинення. У цьому випадку часто утворюються сильно перфоровані оксидні плівки. Активні електроліти знаходять використання для електрохімічного полірування або розмірної обробки алюмінію.

### 1.1.1. Процес анодного окиснення алюмінію

Кисень, необхідний для утворення оксидної плівки на алюмінії при анодній поляризації, надходить з електроліту. Донорами кисню можуть бути всі кисневмісні іони електроліту для анодування, наприклад,  $SO_4^{2-}$ ,  $HSO_4^-$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $CrO_4^{2-}$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $C_2O_4^{2-}$ , а також недисоційовані молекули води. Підтвердженням існування різних донорів кисню є можливість проведення анодування у розплавах солей ( $NaHSO_4$ ,  $NH_4HSO_4$  й ін.) та розбавлених розчинах солей і кислот, іони яких не містять кисню ( $NaCl$ ,  $HCl$ ).

У загальному вигляді реакція анодного окислення має вигляд



Реакція (1.1) є результуючою складного процесу, одна зі стадій якого – анодний процес іонізації алюмінію на межі розділу «метал – бар'єрна оксидна плівка»



Вивільнені за реакцією (1.2) електрони надходять до зовнішнього ланцюга і формують струм анодування. Іони алюмінію під впливом градієнта електричного поля мігрують крізь іонну решітку оксиду до зовнішньої поверхні бар'єрного шару.

При анодуванні алюмінію помітного виділення газоподібного кисню не відбувається, тому перехід кисню з електроліту в оксидну плівку можна показати не як наслідок анодної реакції виділення кисню за реакцією

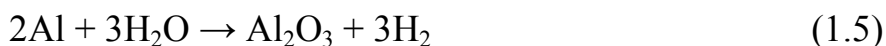


а як безпосередній процес утворення іона кисню



Іон кисню, який утворюється на поверхні оксиду за реакцією (1.4), мігрує крізь бар'єрний шар назустріч іону  $\text{Al}^{3+}$ .

Експериментально встановлено, що в деяких випадках на аноді виділяється у незначних кількостях водень. Це пояснюється наявністю окремих місцевих пробоїв плівки в місцях, де протікає хімічна реакція взаємодії алюмінію з водою:



У випадку анодування в органічних кислотах можливим є виділення діоксиду вуглецю внаслідок анодного окиснення кислоти.

### 1.1.2. Формування оксидних плівок бар'єрного типу

Утворення суцільної (бар'єрної) оксидної плівки відбувається у результаті зустрічної міграції іонів  $\text{Al}^{3+}$  і  $\text{O}^{2-}$ . Рушійною силою процесу є наявність значної напруженості електричного поля у плівці при анодному окисненні. Збільшення товщини плівки практично припиняється при досягненні значення градієнта потенціалу, який не може забезпечити переміщення іонів крізь оксид. Згідно з експериментальними даними критичне значення градієнта потенціалу складає  $0,06 \text{ В/Å}$  або  $6 \cdot 10^6 \text{ В/см}$ .

Механізм анодування доволі складний. Основним питанням, яке розглядається у теоріях електрохімічного оксидування алюмінію, є особливості переміщення іону алюмінію в оксидній плівці. За теорією Кабрера–Мотта на границі «метал – оксид» існує потенціальний бар'єр, який обмежує вихід катіонів з металу у плівку. Катіони, які вже вийшли з кристалічної решітки металу, безперешкодно виходять на поверхню плівки. Такий механізм формування оксидної плівки характерний для утворення тонких плівок (десятки Å). Теорія Девальда відноситься до випадку формування більш товстих плівок. Згідно з цією теорією іон металу, який проходить крізь плівку, може зіштовхуватися з атомами в решітці оксиду, втрачаючи свою енергію. Для продовження подальшого руху необхідна вторинна активація іона, яка настає під впливом зовнішнього електричного поля. Таким чином, іони алюмінію рухаються в плівці перескоками від одного міжвузлового положення до іншого.

Кількісний розрахунок іонного струму, який визначає швидкість зростання плівки при анодному окисненні, проводився у ряді робіт. У інтерпретації Феттера величина іонного струму визначається як

$$i = i_0 \cdot (e^{-E/RT}), \quad (1.6)$$

де  $i_0$  – максимально можливий іонний струм за умов відсутності енергетичного бар'єру для виходу катіонів з металу та проходження їх крізь плівку

( $i_0$  є константою, яка залежить від природи металу);  $E$  – енергія активації, необхідна для подолання катіоном енергетичного бар'єру в плівці.

Множник  $e^{-E/RT}$  є часткою максимального іонного струму  $i_0$  і визначається кількістю атомів металу, енергія яких дорівнює або перевищує енергію активації  $E$ . З рівняння (1.6) випливає, що чим меншою є енергія активації, тобто чим менший енергетичний бар'єр необхідно подолати іонам при проходженні через оксидний шар, тим більший іонний струм протікає крізь плівку і тим більша швидкість її зростання. Навпаки, чим більшою є  $E$ , тим повільніше формується плівка. Відповідно до припущення Девальда, можна вважати, що початковій стадії росту плівки відповідає більш низьке значення енергії активації. При збільшенні товщини плівки бар'єрного типу відбувається зростання  $E$ , іонний струм окиснення поступово знижується, досягаючи нульового значення при постійному градієнті потенціалу.

Енергія активації  $E$  виходу катіона металу з решітки у електричному полі описується рівнянням

$$E = E_0 - K \cdot (U/\delta), \quad (1.7)$$

де  $E_0$  – максимальна енергія потенціального бар'єру (при відсутності електричного поля);  $K$  – константа, значення якої визначається рядом величин (зарядом іона, сталою Фарадея та ін.);  $U$  – напруга анодування;  $\delta$  – товщина оксидної плівки бар'єрного типу.

Згідно з рівнянням (1.7) підвищення прикладеної формуючої напруги  $U$  повинно збільшувати градієнт потенціалу в плівці  $U/\delta$  і знижувати енергію активації  $E$ . У випадку значень градієнта, при яких множник  $K \cdot (U/\delta)$  буде дорівнювати величині  $E_0$ , енергія активації може знизитись до нуля. Зниження енергії активації  $E$  при збільшенні градієнта потенціалу, яке досягається підвищенням зовнішньої прикладеної напруги, дає можливість одержувати більш товсті бар'єрні плівки.

Результати більшості досліджень показують, що при оксидуванні найбільш вірогідним є рух іонів алюмінію крізь оксид до границі розділу «плівка – електроліт» і формування нових оксидних шарів на зовнішній поверхні бар'єрного шару. На користь переважного руху іона алюмінію також



вказує значення його іонного радіуса ( $0,5 \text{ \AA}$ ), яке є значно меншим за радіус іона кисню ( $1,4 \text{ \AA}$ ).

Таким чином, можна припустити, що зростання плівки відбувається в зоні, розташованій поблизу поверхні розділу «оксидна плівка – розчин електроліту» (рис. 1.1). Зустріч іонів алюмінію з іонами кисню у цій зоні приводить до утворення оксиду алюмінію і потовщення плівки.

Однак навіть при незначному збільшенні товщини бар'єрного шару проходження іонів алюмінію через нього уповільнюється і подальше зростання плівки практично припиняється. Якщо анодна обробка проводиться в розчині, який не взаємодіє з плівкою хімічно (наприклад, розчині борної кислоти), то процес росту плівки на цьому припиняється.

Товщина суцільного оксидного шару залежить від значення напруги, при якій формується плівка, і становить біля  $14 \text{ \AA}$  на кожен її вольт. Розрахований для цих величин градієнт потенціалу  $((7-8) \cdot 10^6 \text{ В/см})$  відповідає критичній напруженості електричного поля, нижче якої рух іонів алюмінію і кисню припиняється і зростання плівки закінчується.

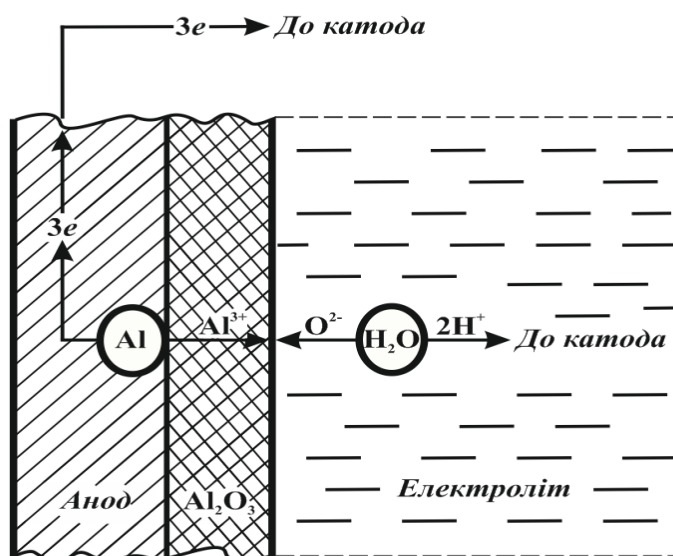


Рисунок 1.1 – Схематичне зображення анодного процесу іонізації алюмінію, електродної реакції передачі кисню з молекули води на метал і утворення шару  $\text{Al}_2\text{O}_3$

В електролітах, які помірно взаємодіють з оксидною плівкою (наприклад, розчинах  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), гранична товщина бар'єрного шару не досягає значення  $14 \text{ \AA/V}$ , оскільки електроліт безперервно розчиняє оксид, і то-

му напруженість поля в суцільній частині плівки зберігає значення вище критичної величини.

### 1.1.3. Формування пористих оксидних плівок

Пористі оксидні плівки складаються з двох шарів: тонкого оксидного шару бар'єрного типу (товщиною 0,01–0,03 мкм), який безпосередньо прилягає до металу, і товстого пористого шару, який являє собою основний масив оксиду (рис. 1.2, а).

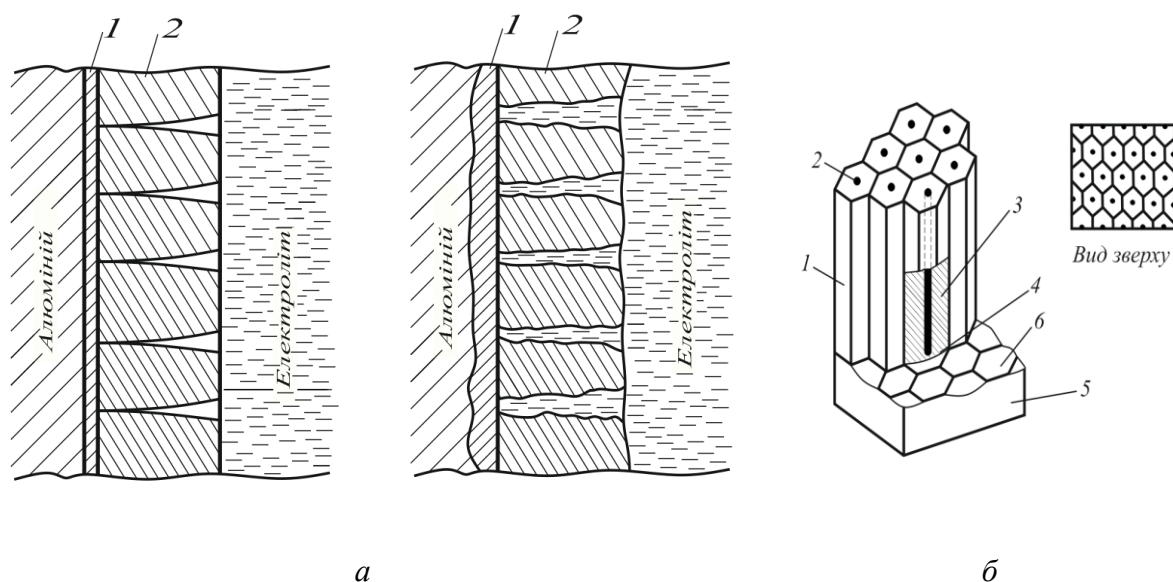


Рисунок 1.2 – Оксидна плівка на алюмінії: а – будова пористої оксидної плівки: 1 – бар'єрний шар, 2 – пористий шар; б – структура пористої оксидної плівки на алюмінії: 1 – оксидна комірка, 2 – пора, 3 – стінка комірки, 4 – бар'єрний шар плівки; 5 – метал, 6 – відбитки основ оксидних комірок на поверхні металу

Пориста оксидна плівка має структуру щільно упакованих оксидних комірок у вигляді гексагональних призм, направлених по нормалі до поверхні металу і спаяних по бокових гранях.

Кожна комірка складається з центральної пори, простір навколо якої обмежується оксидними стінками, що опираються на основу з компактного оксидного шару бар'єрного типу (рис. 1.2, б).

Товщина пористої частини оксидної плівки, за умови, що не досягнута її граничне значення, залежить, головним чином, від кількості пропущене-

ної електрики. Товщина бар'єрного шару плівки є функцією формуючої напруги і в процесі електролізу залишається практично незмінною.

Залежність  $U = f(\tau)$  при формуванні пористої плівки має вигляд кривої 1, наведеної на рис. 1.3. Відповідність ходу залежностей напруги і товщини оксиду (рис. 1.3, криві 1 і 2) дозволяє показати процес утворення пористої плівки таким чином. Упродовж перших секунд електролізу формується бар'єрний оксидний шар і одночасно спостерігається різке підвищення напруги на електролізері (ділянка  $ab$ ). На ділянці  $bc$  суцільність бар'єрного шару порушується, що приводить до зниження напруги на електролізері. Подальший електроліз супроводжується поступовим підвищенням напруги за рахунок потовщення пористої частини оксидної плівки (ділянка  $cd$ ). Ця ділянка відповідає умовам проведення оксидування.

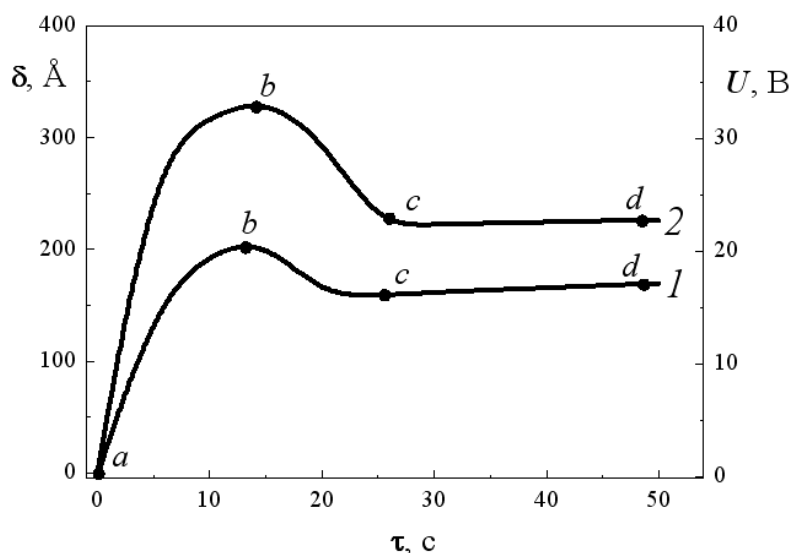


Рисунок 1.3 – Залежність напруги (крива 1) і товщини оксидної плівки (крива 2) від тривалості електролізу при анодуванні у розчині  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .  $t = + 2\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $j_a = 2,5\text{ A/дм}^2$

Зі зростанням товщини плівки підвищується її електричний опір, що приводить до збільшення кількості джоулевого тепла, яке виділяється в порах оксиду. Якщо оксидування продовжується достатньо довго, то опір розчину в порах плівки починає швидко збільшуватись, що обумовлює виділення великої кількості тепла і утворення парів електроліту за рахунок сильного локального розігріву. Наслідком цього може стати розтравлювання окремих ділянок плівки або її електричний пробій.

Найбільш вірогідно, що утворення перших пор в оксидній плівці відбувається у місцях з наявністю дефектів, наприклад, границях зерен, тріщинах, чужорідних включеннях (рис. 1.4, *a*).

Одночасно з появою та збільшенням пор із зовнішньої частини плівки на внутрішній границі розділу «плівка – метал» починає утворюватись новий оксидний шар алюмінію, окремі комірки якого мають вигляд півсфери з опуклістю у напрямку металу. В момент часу, який відповідає положенню *б* на рис. 1.4, вся зовнішня поверхня плівки вкривається порами і починається зростання пористої частини оксиду. Розміри комірок розрізняються, оскільки комірки, які виникли пізніше, мають менше часу для свого зростання, а центри комірок розташовані хаотично (рис. 1.4, *в*).

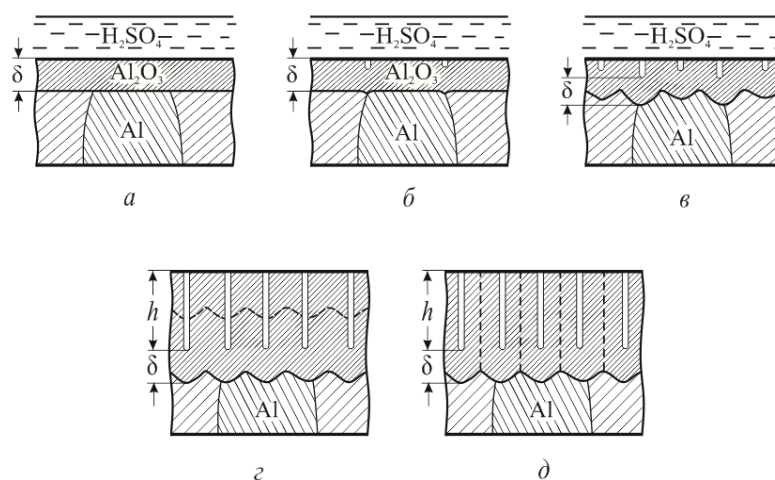


Рисунок 1.4 – Схематичне зображення формування впорядкованої структури пористої оксидної плівки з первинної тонкої плівки бар'єрного типу: *a* – формування суцільної оксидної плівки; *б* – утворення перших пор у суцільній плівці; *в* – заповнення поверхні алюмінію оксидними комірками різного розміру (формування невідповідної структури); *г* – момент перебудови невідповідної структури плівки у відповідну; *д* – кінцева структура оксидної плівки з комірками однакових розмірів

Після того, як окремі комірки зімкнулися і повністю вкриють поверхню анода, можливим буде лише ріст кожної комірки в глибину. У цих умовах кожна оксидна комірка з меншою півсферою (яка виникла пізніше) внаслідок меншої товщини ізолюючого бар'єрного шару має більше мож-

ливостей для росту. Це приводить до вирівнювання розмірів комірок і формування впорядкованої структури анодної оксидної плівки.

#### 1.1.4. Фактори, які впливають на формування оксидної плівки

Основними процесами, які протікають при анодній поляризації алюмінію у розчинах, що помірно розчиняють  $Al_2O_3$ , є: 1) електрохімічний процес утворення оксиду; 2) хімічний процес розчинення оксиду під дією електроліту; 3) побічні процеси – газовиділення, гідратація оксиду, включення аніонів у оксидну плівку та ін.

Теоретична питома маса (у  $г/дм^2$ ) оксиду алюмінію, яка утворюється при анодуванні на одиниці площі поверхні електрода (за умов, що оксид не розчиняється в електроліті та відсутні побічні процеси), згідно з законом Фарадея, залежить від кількості пропущеної електрики, тобто від добутку густини струму на тривалість електролізу:

$$m_{\text{окс}} = j_a \cdot K_e \cdot \tau, \quad (1.8)$$

де  $m_{\text{окс}}$  – маса оксиду, г;  $j_a$  – анодна густина струму,  $А/дм^2$ ;  $K_e$  – електрохімічний еквівалент оксиду алюмінію ( $K_e = 0,635 \text{ г}/(А \cdot \text{год})$ );  $\tau$  – тривалість електролізу, год.

Виходячи з теоретичних уявлень щодо механізму росту пористих оксидних плівок, можна припустити, що в процесі електролізу на аноді буде формуватися плівка необмеженої товщини. Однак в реальних умовах утворення оксиду можливе лише до порівняно незначної товщини, після досягнення якої подальше зростання плівки практично припиняється. Гранична товщина анодної плівки задовільної якості визначається у кожному конкретному випадку специфічними умовами анодного процесу.

Наприклад, анодування в сульфатному електроліті дозволяє одержати плівки товщиною до 10–15 мкм у так званому «нормальному» режимі при кімнатній температурі і густині струму 1–2  $А/дм^2$ . Плівки з  $\delta = 50\text{--}100$  мкм одержують при температурах електроліту від 0 °С і нижче та густині струму 2–10  $А/дм^2$ , а також при температурах до 20 °С у режимі постійної потужності (до 400  $Вт/дм^2$ ) або у сумішах електролітів. Плівки товщиною від

150 мкм і більше можна одержати лише за умови двохстороннього охолодження деталі – з зовнішнього боку плівки через електроліт і з внутрішнього боку через метал.

При анодуванні оксидна плівка досягає кінцевої граничної товщини або внаслідок зрівняння швидкостей її розчинення і формування (в умовах недостатнього охолодження електроліту), або внаслідок надмірного підвищення напруги і електричного пробою плівки (при достатньому охолодженні розчину та деталі). Досягнення граничної товщини пояснюється тим, що швидкість утворення оксидної плівки під час анодування гальмується за рахунок посилення ролі побічних процесів на аноді; одночасно швидкість розчинення плівки збільшується внаслідок підвищення температури анода. На рис. 1.5 залежність  $I$  відображає теоретичну зміну товщини оксиду при 100 %-му виході за струмом, а крива 2 – товщину плівки, яка розчиняється електролітом. Результируюча крива 3, отримана як різниця залежностей  $I$  і 2, характеризує реальну зміну товщини оксидної плівки.

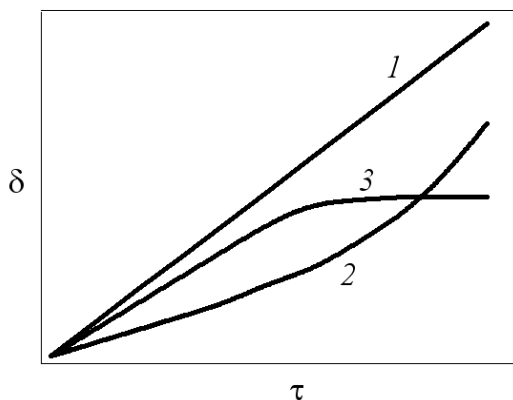


Рисунок 1.5 – Залежності швидкості формування  $I$  та розчинення в електроліті 2 оксидної плівки на алюмінії при анодуванні у розчині  $H_2SO_4$ . Крива 3 – результируюча залежність товщини оксиду від тривалості електролізу, одержана як різниця кривих  $I$  і 2

Горизонтальне плато на кривій 3 вказує, що після досягнення граничної тривалості електролізу товщина плівки вже не змінюється, незважаючи на те, що процес анодування триває; плівка починає просуватися вглиб металу. За деяких критичних умов товщина плівки може почати навіть зменшуватись.

На практиці досягнення граничної товщини плівки є не вигідним, оскільки при цьому швидкість формування плівки сповільнюється, збільшуються витрати струму на розчинення металу і погіршуються механічні властивості плівки. Тому звичайно тривалість електролізу обмежують періодом швидкого росту плівки, що завжди буде приводити до деякого збільшення товщини зразка.

Для деталей з точними допусками за розмірами практичний інтерес являє характер об'ємних змін при анодуванні. Теоретичне співвідношення мас негідратованого оксиду і необхідного для його утворення алюмінію зберігається, якщо плівка не розчиняється у електроліті. Відповідно теоретичне співвідношення між товщиною оксиду  $\delta_{\text{окс}}$  і товщиною витраченого на його утворення алюмінію  $\delta_{\text{Al}}$  пропорційні їх молекулярному  $V_{\text{окс}}$  та атомному  $V_{\text{Al}}$  об'ємам:

$$\delta_{\text{окс}}/\delta_{\text{Al}} = V_{\text{окс}}/V_{\text{Al}} = (M_{\text{окс}} \cdot \rho_{\text{Al}})/(2A_{\text{Al}} \cdot \rho_{\text{окс}}) = 1,89 \cdot (\rho_{\text{Al}}/\rho_{\text{окс}}); \quad (1.9)$$

$$m_{\text{окс}}/m_{\text{Al}} = K_{\text{e}}(\text{Al}_2\text{O}_3)/K_{\text{e}}(\text{Al}) = 1,89, \quad (1.10)$$

де  $M_{\text{окс}}$  і  $A_{\text{Al}}$  – молекулярна та атомна маси відповідно  $\text{Al}_2\text{O}_3$  і  $\text{Al}$ ;  $\rho_{\text{окс}}$  і  $\rho_{\text{Al}}$  – густина  $\text{Al}_2\text{O}_3$  і  $\text{Al}$ ; 2 – число атомів  $\text{Al}$  в молекулі оксиду.

Якщо прийняти  $\rho_{\text{окс}} = 3,85 \text{ г/см}^3$  та  $\rho_{\text{Al}} = 2,7 \text{ г/см}^3$ , то співвідношення  $\delta_{\text{окс}}/\delta_{\text{Al}}$  буде дорівнювати 1,33, тобто у процесі анодування буде відбуватися збільшення розмірів деталі, як показано на рис. 1.6, а; залежно від кількості оксиду, який хімічно розчиняється в електроліті, розміри деталі можуть і зменшуватись, як видно з рис. 1.6, б. Навіть якщо плівка не розчиняється, то значення  $\delta_{\text{окс}}/\delta_{\text{Al}} = 1,33$  може змінюватися за рахунок гідратації плівки, включення у її структуру аніонів електроліту, утворення пор.

Основними факторами, які впливають на характер проходження анодного процесу і властивості оксидних плівок, є концентрація і температура електроліту, а також густина анодного струму. Існує певна величина агресивності (концентрації) електроліту, при якій можна одержати плівки визначених граничних товщин. У більш агресивних розчинах (наприклад, розчинах  $\text{H}_2\text{SO}_4$  зі вмістом кислоти понад 50 %) суцільний бар'єрний шар утворюватись не встигає, оскільки відразу ж розчиняється. При малій агресивності розчину товщина бар'єрного шару наближається до максималь-

ної ( $14 \text{ Å/V}$ ), що викликає зниження анодної густини струму і відповідно зниження швидкості утворення оксиду (при оксидуванні у гальваностатичному режимі) або підвищення напруги на електролізері до настання електричного пробоя плівки.

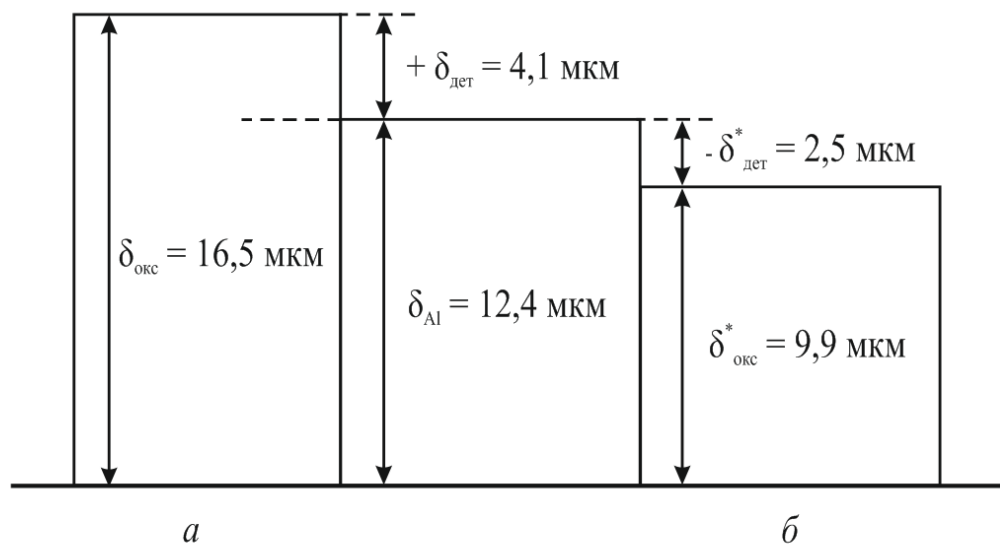


Рисунок 1.6 – Об’ємні зміни деталі при анодуванні, розраховані для кількості пропущеної електрики  $Q = 100 \text{ (А} \cdot \text{год)}/\text{м}^2$  і виходу за струмом процесу  $BC = 100 \%$ : *a* – товщина оксиду  $\delta_{\text{окс}}$  і приріст товщини деталі  $+\delta_{\text{дет}}$ , якщо плівка не розчиняється; *б* – товщина оксиду  $\delta_{\text{окс}}^*$  і зменшення товщини деталі  $-\delta_{\text{дет}}^*$ , якщо розчиняється 40 % плівки

Збільшення густини струму можливе лише в обмеженому діапазоні, хоча швидкість формування оксидної плівки є функцією густини струму. Однак зростання останньої вище допустимого для даних умов значення викликає перегрів анода і може призвести до зниження граничної товщини плівки та погіршення її властивостей.

## 1.2. Технологія електрохімічного оксидування алюмінію

Для одержання оксидних плівок у промисловості використовують електроліти на основі сульфатної, хромової, щавлевої, сульфосаліцилової кислот або їх сумішей.



Анодування у сульфатній кислоті є найбільш поширеним та дешевим способом, дозволяє використовувати для живлення ванн як постійний, так і змінний струм. Оксидні плівки, одержані в цьому електроліті, мають незначну товщину, вони прозорі і не мають кольору, добре забарвлюються органічними барвниками. В сульфатному електроліті можна оксидувати як чистий алюміній, так і його сплави.

Для формування оксидних плівок значної товщини – так званого процесу «глибокого анодування» – застосовують сульфатний електроліт з температурою від  $-6$  до  $+2$  °С, що значно ускладнює процес.

Анодування у сульфатній кислоті не слід застосовувати для одержання оксидних плівок на деталях, які мають клепані або зварні з'єднання, оскільки в таких місцях може залишитись електроліт, що з часом призведе до значної місцевої корозії. Для таких деталей застосовують оксидування у хромовокиислому електроліті, який менш агресивно діє на метал. У хромовій кислоті утворюються безбарвні, прозорі плівки товщиною 6–8 мкм. Вони більш еластичні, ніж плівки, одержані з сульфатного електроліту.

Оксалатний (на основі щавлевої кислоти) електроліт використовують для одержання плівок з високими електроізоляційними властивостями.

Перспективним є анодування у електролітах на основі сульфосаліцилової кислоти з добавками сульфатної і щавлевої кислот. При температурі 20–40 °С в них можна одержати оксидні плівки значної товщини з гарними механічними і діелектричними властивостями.

### **1.2.1. Оксидування в сульфатному електроліті**

Для оксидування алюмінію і його сплавів як електроліт використовують 15–20 %-ний розчин  $H_2SO_4$ . При більшій концентрації кислоти зменшується швидкість формування плівки і підвищується її поруватість.

Значний вплив на формування оксидного шару здійснює температура електроліту і густина струму. З підвищенням температури зростає швидкість процесу хімічного розчинення оксиду і збільшується тривалість електролізу для одержання плівок необхідної товщини. Підвищення густини струму супроводжується збільшенням швидкості формування оксиду, однак

занадто високе її значення викликає зростання кількості джоулевого тепла, що може обумовити перегрів електроліту, інтенсивне розчинення плівки і навіть місцеве розтравлення металу.

Товщина плівки в процесі електролізу збільшується майже пропорційно кількості електрики, пропущеної через ванну. Поступово швидкість росту знижується, оскільки при підвищенні електричного опору (товщини) плівки збільшується кількість тепла, яке виділяється у порах оксиду, і зростає швидкість його розчинення. Гранична товщина оксиду досягається при вирівнюванні швидкостей формування і розчинення плівки. На чистому алюмінію можна одержати більш товсті плівки, ніж на сплавах.

Оксидування у режимі постійного струму проводять в електроліті, який містить 150–120 г/дм<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, при температурі 15–23 °С. Алюміній і плакований метал обробляють при анодній густині струму 1–2 А/дм<sup>2</sup> і напрузі 11–12 В, дюралюміній і силумін – при  $j_a = 0,6–1,0$  А/дм<sup>2</sup> і  $U = 13–20$  В. При анодуванні з наступним наповненням плівок у хроматних розчинах тривалість електролізу становить 30–40 хв, а з метою забарвлення органічними барвниками – 40–50 хв.

Анодування сплавів алюмінію, які містять мідь, призводить до її накопичення у електроліті. Мідь є шкідливою домішкою, оскільки присутність іонів Cu<sup>2+</sup> у електроліті в кількостях, більших за 0,02 г/дм<sup>3</sup>, погіршує властивості оксиду і викликає появу на його поверхні темних смуг і плям. Для усунення шкідливого впливу міді в електроліт рекомендують додавати 2–3 г/дм<sup>3</sup> CrO<sub>3</sub> або 6–8 г/дм<sup>3</sup> HNO<sub>3</sub>.

Для зменшення кількості сульфатної кислоти, яка виділяється у робочий простір гальванічної ділянки з газами, у розчин додають 0,5–2,0 г/дм<sup>3</sup> поверхнево-активних речовин (наприклад, синтанолу ОС-10), який сприяє утворенню на поверхні електроліту шару піни, що затримує бульбашки газів.

Аналітичний контроль сульфатного електроліту проводять на вміст у ньому H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Al<sup>3+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Cl<sup>–</sup>. Гранично допустимі значення домішок, г/дм<sup>3</sup>, становлять: алюмінію – 30, заліза – 3, магнію – 5, хлору (у перерахунку на NaCl) – 0,1. При підвищенні концентрації алюмінію і заліза вказаних вище меж на оксидній плівці з'являються темні смуги та плями; підвищення вмісту хлорид-іону призводить до розтравлення плівки.

Коректування електроліту проводять шляхом додавання необхідної кількості сульфатної кислоти. Мідь осаджують на свинцевому катоді при густині струму 0,1–0,2 А/дм<sup>2</sup>. Видалення інших домішок недоцільне, тому при накопиченні їх вказаних вище меж електроліт замінюють новим.

### 1.2.2. «Глибоке» оксидування

«Глибоким» оксидуванням називають процес одержання оксидних плівок з товщиною більше 40 мкм, які характеризуються високою твердістю, зносостійкістю і електроізоляційними властивостями.

При «глибокому» оксидуванні слід брати до уваги умови експлуатації деталей. Це обумовлюється тим, що формування товстих оксидних шарів на поверхні алюмінію погіршує механічні властивості металу: знижує межу витривалості, відносно подовження і звуження поперечного перерізу зразків. Водночас цей вид оксидування сприяє зменшенню зносу деталей, які працюють у парах тертя, підвищує їх опір до ерозійного зносу, дозволяє одержати термостійку електроізоляційну плівку та підвищує жорсткість конструкцій з алюмінієвих сплавів.

Одержання товстих оксидних плівок з заданими властивостями проводять у розчині H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> з концентрацією 200–300 г/дм<sup>3</sup> при температурі від –15 до +10 °С. Для підтримання необхідної температури застосовують інтенсивне перемішування електроліту стисненим повітрям, механічними мішалками або охолодження розчину холодильними агрегатами; за можливості використовують внутрішнє охолодження деталей.

Анодна густина струму при «глибокому» оксидуванні в електроліті, який містить 200 г/дм<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, становить 2–2,5 А/дм<sup>2</sup>, у випадку інтенсивного охолодження її можна підвищити до 5–10 А/дм<sup>2</sup>. Напруга на ванні по мірі збільшення товщини плівки підвищується до 40–80 В. Швидкість підвищення і величина напруги залежать як від режиму електролізу, так і складу металу.

При охолодженні і перемішуванні електроліту на алюмінії і його сплавах можна одержати оксидні плівки товщиною 40–60 мкм, а в деяких випадках – до 120–150 мкм. Для одержання плівок товщиною 200–300 мкм використовують внутрішнє охолодження деталей.

Електроізоляційні покриття одержують в розчині  $\text{H}_2\text{SO}_4$  з концентрацією 150–200 г/дм<sup>3</sup> при  $t$  від  $-5$  до  $+2$  °С і  $j_a = 5$  А/дм<sup>2</sup>; інші параметри електролізу підбирають з урахуванням матеріалу деталей.

«Глибоке» оксидування сплавів типу дюралюмінію або силуміну проводять шляхом накладання змінного струму на постійний в 20 %-му розчині  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при температурі від  $-5$  до  $-3$  °С. Для дюралюмінію сумарна густина струму становить 5–10 А/дм<sup>2</sup> при співвідношенні густини постійного і змінного струму 1:1 і тривалості електролізу 20–40 хв; для силуміну відповідні параметри становлять 2,5–10 А/дм<sup>2</sup>, 3:1 і 30–90 хв. Товщина плівок на дюралюмінії досягає 60 мкм, на силуміні – 110 мкм.

Для оксидування дюралюмінію з високим вмістом міді, наприклад, сплаву Д16, застосовують розчини  $\text{H}_2\text{SO}_4$  з концентрацією кислоти 200–350 г/дм<sup>3</sup> і температурою від  $-15$  до  $-5$  °С. Початкова анодна густина струму складає 0,5 А/дм<sup>2</sup>, потім упродовж 30–35 хв її поступово підвищують до 2–2,5 А/дм<sup>2</sup> і підтримують на цьому рівні до кінця електролізу. При електролізі протягом 90 хв формується плівка товщиною 35–40 мкм.

Оксидні плівки значної товщини можна одержувати у режимі постійної потужності в сульфатному електроліті з концентрацією 170 г/дм<sup>3</sup> при температурі 10–20 °С, початковій анодній густині струму 12–18 А/дм<sup>2</sup> і потужності 250–400 Вт/дм<sup>2</sup>. Зниження робочої густини струму в ході електролізу дозволяє зменшити кількість джоулевого тепла і сформувати плівки товщиною 80–100 мкм.

Для одержання товстих оксидних плівок також запропоновані змішані електроліти, які містять, крім сульфатної кислоти, інші компоненти – малонову, мелітову, щавлеву кислоти, хлорид магнію.

Практичне застосування знайшли змішані електроліти на основі сульфатної і щавлевої кислот, які містять 150–200 г/дм<sup>3</sup>  $\text{H}_2\text{SO}_4$  і 10–15 г/дм<sup>3</sup>  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ . Розчинність оксидної плівки у сульфатно-оксалатному електроліті значно менша, ніж у сульфатному, що дозволяє одержувати покриття товщиною 90–110 мкм при температурі 15–20 °С, густині струму 2–5 А/дм<sup>2</sup> і кінцевій напрузі на ванні 80–90 В. Плівки, сформовані у сульфатно-оксалатному електроліті, мають високі твердість, зносостійкість, електроізоляційні властивості.

Тверді електроізоляційні оксидні плівки одержують у дво- та трикомпонентних електролітах. Оптимальний режим анодування в електроліті, який містить, г/дм<sup>3</sup>: C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub>S – 100, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub> – 30, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – 3, залежить від марки сплаву: для сплавів типу АМг температура електроліту становить 20–25 °С, густина струму 3 А/дм<sup>2</sup>, тривалість електролізу 75–90 хв; для сплаву ВД5  $t = 5\text{--}20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $j_a = 1\text{--}3\text{ А/дм}^2$ ,  $\tau = 60\text{--}180\text{ хв}$ .

### 1.2.3. Оксидування в хромовокислому електроліті

Для оксидування алюмінію і його сплавів використовують розбавлені і концентровані електроліти на основі CrO<sub>3</sub>. Розбавлені електроліти містять 30–35 г/дм<sup>3</sup>, концентровані – 95–100 г/дм<sup>3</sup> CrO<sub>3</sub>. Вміст домішок не повинен перевищувати 0,5 г/дм<sup>3</sup> SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> і 0,2 г/дм<sup>3</sup> Cl<sup>-</sup>.

У розбавлених електролітах алюміній і сплави типу АМг, АМц, АЛ-2, АЛ-9 оксидують при температурі 40±2 °С і густині струму 0,2–0,3 А/дм<sup>2</sup>. Процес оксидування контролюють за напругою на ванні, яку ступінчасто підвищують упродовж електролізу.

Використання концентрованих електролітів дозволяє спростити режим анодування. Обробку алюмінію і його гомогенних сплавів проводять при густині струму 0,3–0,5 А/дм<sup>2</sup> і температурі 36±2 °С; гетерогенних сплавів – при густині струму 0,4–2,5 А/дм<sup>2</sup> і температурі 32±2 °С. Напругу на ванні впродовж перших 5 хв електролізу поступово підвищують до 40 В і підтримують при цьому значенні впродовж 40–50 хв. Швидкість підвищення напруги повинна бути такою, щоб величина густини струму знаходилася в межах 2–2,5 А/дм<sup>2</sup>. У подальшому густина струму самостійно знижується.

Хромовокислий електроліт доцільно використовувати для анодування деталей, які мають зварні або клепані з'єднання, оскільки він не викликає їх корозії і не знижує міцності зварних швів.

Найбільша товщина плівки при анодуванні досягається при температурі електроліту 40 °С. При більших температурах швидкість хімічного розчинення плівки зростає, незважаючи на меншу агресивність хромовокислого електроліту, порівняно з сульфатним.

У процесі експлуатації електроліту спостерігається зниження концентрації хромової кислоти внаслідок її зв'язування металом і віднов-

лення шестивалентного хрому до тривалентного, що призводить до погіршення якості оксидної плівки. Контроль вмісту хромової кислоти проводять за допомогою хімічного аналізу або пришвидшеним способом шляхом вимірювання рН або електропровідності розчину. Електропровідність електроліту, який містить  $30 \text{ г/дм}^3 \text{ CrO}_3$ , становить  $0,05\text{--}0,06 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 0,7\text{--}0,9$ ; для електроліту, що містить  $100 \text{ г/дм}^3 \text{ CrO}_3$ , відповідні параметри мають значення  $0,20\text{--}0,24 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$  і  $0,1\text{--}0,3$ .

Тривалентний хром переводять у шестивалентний анодним окисненням з використанням сталевих катодів і свинцевих анодів. Анодна густина струму становить  $0,2\text{--}0,3 \text{ А/дм}^2$ , катодна –  $10 \text{ А/дм}^2$ .

При наявності в електроліті надлишку іонів  $\text{SO}_4^{2-}$  вони можуть бути видалені введенням у розчин  $0,2\text{--}0,3 \text{ г/дм}^3 \text{ Ba(OH)}_2$  або  $\text{BaCO}_3$ . Осад  $\text{BaSO}_4$  відфільтровують декантацією.

#### **1.2.4. Оксидування в оксалатному електроліті**

Оксидування алюмінію і його сплавів проводять у  $2\text{--}10 \%$ -му розчині щавлевої кислоти, в який іноді вводять добавки інших органічних кислот (янтарної, маленової, оцтової). Для оксидування в гальваностатичному режимі використовують електроліт, який містить  $3\text{--}5 \%$   $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ . Декоративне оксидування проводять при густині струму  $1\text{--}3 \text{ А/дм}^2$ , температурі електроліту  $30\pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$  і напрузі на ванні  $50\text{--}90 \text{ В}$  упродовж  $30\text{--}40 \text{ хв}$ .

Колір оксидної плівки, одержаної в оксалатному електроліті, залежить від складу металу, який піддається обробці, товщини плівки і умов електролізу. При зростанні товщини плівки на алюмінії від  $5$  до  $100 \text{ мкм}$  її колір змінюється від сірувато-білого до коричневого.

Оксидні плівки з високою твердістю і зносостійкістю одержують в оксалатному електроліті при температурі  $18\text{--}20 \text{ }^\circ\text{C}$  упродовж  $60 \text{ хв}$ .

Для одержання електроізоляційних плівок, мінімальна товщина яких повинна становити не менше  $25 \text{ мкм}$ , процес проводять у  $3 \%$ -ній  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$  при температурі  $20\text{--}30 \text{ }^\circ\text{C}$  і густині струму  $3 \text{ А/дм}^2$ , для підтримання постійного значення якої напругу на ванні поступово підвищують до  $90\text{--}110 \text{ В}$ .

Вміст кислоти в оксалатному електроліті при оксидуванні знижується за рахунок зв'язування її алюмінієм і часткового розкладання на аноді. Ко-

рекування електроліту проводять шляхом введення 0,13–0,14 г  $C_2H_2O_4$  на кожен ампер-годину пропущеної електрики.

На товщину оксидних плівок значно впливають рН і температура електроліту. У електроліті, який містить 3–8 % щавлевої кислоти, при температурі 25–40 °С оптимальне значення рН становить 0,5–1.

Накопичення в електроліті алюмінію погіршує якість плівок, і при його вмісті понад 30 г/дм<sup>3</sup>, електроліт замінюють новим. Не допускається присутність у електроліті хлорид-іону в кількості, більшій за 0,2 г/дм<sup>3</sup>.

При оксидуванні змінним струмом до 4–5 %-го розчину  $C_2H_2O_4$  додають 0,5–1 %  $CrO_3$ . Тривалість електролізу при  $j_a = 1,5–5,5$  А/дм<sup>2</sup>,  $t = 25$  °С і  $U = 40–60$  В становить 30–40 хв.

#### **1.2.5. Оксидування в електролітах на основі сульфосаліцилової кислоти**

У розчинах, які містять лише сульфосаліцилову кислоту, формуються щільні, тонкі плівки. Це пов'язано з незначною розчинністю оксиду алюмінію в електроліті.

Анодна обробка алюмінію в електролітах з концентрацією кислоти 10–100 г/дм<sup>3</sup> супроводжується підвищенням напруги на ванні до 70–90 В. У розбавлених розчинах після утворення плівки незначної товщини настає її електричний пробій. У розчинах з більшою концентрацією кислоти формуються плівки товщиною до 10 мкм, однак процес часто супроводжується розтравлюванням оксиду внаслідок місцевого перегріву електроліту.

Розчинність плівок підвищується при додаванні до електроліту сульфатної кислоти у кількості до 30 г/дм<sup>3</sup>. Практичне застосування знайшов електроліт складу, г/дм<sup>3</sup>:  $C_7H_6O_6S - 100$ ,  $H_2SO_4 - 5$ . Швидкість розчинення оксиду в такому електроліті на порядок менша, ніж у звичайному сульфатному. Для одержання якісних плівок електроліз проводять при густині струму 1–3 А/дм<sup>2</sup> і температурі 20–40 °С. Їх захисні властивості не поступаються властивостям плівок, що сформовані у сульфатних електролітах.

Для одержання на алюмінієвих сплавах твердих забарвлених оксидних плівок безпосередньо в процесі електролізу використовуються електро-

літи, які містять сульфосаліцилову, щавлеву і сульфатну кислоти. Анодуванням полірованих деталей в електроліті, який містить  $10 \text{ г/дм}^3 \text{ C}_7\text{H}_6\text{O}_6\text{S}$ ,  $30 \text{ г/дм}^3 \text{ C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ ,  $3\text{--}4 \text{ г/дм}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$  при густині струму  $2\text{--}3 \text{ А/дм}^2$  і температурі  $18\text{--}25 \text{ }^\circ\text{C}$  можна одержати, залежно від складу сплаву, декоративні плівки коричневого, сірого, чорного кольору.

Коректування трикомпонентного електроліту проводять шляхом періодичного додавання сульфосаліцилової і щавлевої кислот; сульфатна кислота при електролізі не витрачається.

### **1.3. Завершальна обробка оксидованого алюмінію**

Завершальна обробка оксидованих деталей з алюмінію і його сплавів, як правило, полягає в наповненні (ущільненні) оксидних плівок або у наданні поверхні виробів заданого кольору. Очевидно, що такій обробці можуть бути піддані лише пористі плівки. Також необхідно відмітити, що для ряду сплавів алюмінію одержання кольорових оксидних плівок неможливе, оскільки в процесі анодування поверхня деталі самочинно набуває забарвлення, яке залежить від складу металу.

Наповнення оксидних плівок проводиться з метою підвищення їх захисних властивостей. Для цього оксидовані деталі ретельно промивають і обробляють за одним з наведених нижче способів:

- 1) гарячою дистильованою (деіонізованою) водою або парою, що приводить до гідратації  $\text{Al}_2\text{O}_3$  і заповнення пор плівки утвореним гідратованим оксидом;
- 2) розчинами хроматів, що сприяє гідратоутворенню у порах плівки;
- 3) заповненням пор плівки лаками, компаундами, маслами, гідрофобізуючими рідинами.

Найбільш широке застосування в промисловості знайшов спосіб наповнення плівок у хроматних розчинах. Оксидовані деталі обробляють упродовж  $20\text{--}30 \text{ хв}$  у нагрітому до  $80\text{--}90 \text{ }^\circ\text{C}$   $4\text{--}5 \text{ \%}$ -му розчині біхромату калію або натрію. В результаті обробки оксидна плівка на алюмінії забарвлюється у жовтий колір різних відтінків. Шкідливими домішками в розчині є  $\text{SO}_4^{2-}$  у кількості, вищій за  $4 \text{ г/дм}^3$  і  $\text{Cl}^-$  – вищій за  $1,5 \text{ г/дм}^3$ .



Ущільнення за першим способом окисованого алюмінію полягає в обробці деталей у дистильованій або деіонізованій воді при температурі 95–100 °С упродовж 30 хв. Значення рН води повинно знаходитись у межах 6,5–7. Зниження рН нижче 4 призводить до появи на плівці білих плям. Для підтримки оптимального значення рН у воду вводять 10 г/дм<sup>3</sup> NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> і 0,05 г/дм<sup>3</sup> (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>.

Для підвищення захисних властивостей плівки без зміни їх зовнішнього вигляду використовується просочування розчинами гідрофобізуючих рідин, наприклад, 8–10 %-ним розчином гідрофобізуючої кремнійорганічної рідини ГКЖ-94 у толуолі.

Оксидні плівки можуть бути забарвлені в різні кольори, причому найбільш придатними для цієї мети є плівки, одержані у сульфатному електроліті. Інтенсивність забарвлення підвищується зі зростанням товщини і поруватості плівки, а також концентрації барвника у розчині.

Найбільш чисті кольори можна одержати на чистому алюмінії і його сплавах з магнієм або марганцем. На поверхні ливарних сплавів типу силуміну в процесі окисування утворюється темна плямиста плівка, яка не піддається забарвленню у світлі кольори.

Обробку окисованих деталей проводять після їх ретельної промивки в холодній проточній воді. Недопустимим є використання гарячої води, оскільки при цьому відбувається ущільнення плівки і її адсорбційна здатність зменшується. Перерва між операціями не може перевищувати 30 хв, упродовж яких деталі повинні знаходитись у холодній воді. Іноді для нейтралізації залишків кислоти в порах плівки деталі занурюють на 20–30 с у 1 %-ний розчин аміаку.

Як барвники використовують неорганічні і органічні сполуки. Забарвлення неорганічними сполуками відбувається внаслідок послідовної обробки деталей в розчинах солей, результатом взаємодії яких є утворення кольорового нерозчинного продукту реакції (табл. 1.1). У розчині 1 виробитримують при кімнатній температурі 10–15 хв і перед переносом у розчин 2 промивають їх у воді.

Забарвлені неорганічні сполуки стійкі до дії сонячного світла, однак колір поверхні анодованого алюмінію, отриманий з їх використанням, не

має широкої гами і не дає такої кількості відтінків, як у випадку застосування органічних речовин.

Як органічні речовини для обробки окисованого алюмінію використовують кислотні барвники для шерсті і шовку та субстантивні барвники для бавовни. Кислотні барвники при взаємодії з  $\text{Al}_2\text{O}_3$  утворюють хімічні сполуки, міцно зв'язані з оксидною плівкою. Барвник розчиняють у гарячій воді, розчин кип'ятять 20–30 хв і фільтрують. Для підвищення рН розчину у нього додають  $\text{NH}_4\text{OH}$  або  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , для зниження рН – розбавлену оцтову кислоту. Вихід рН за допустимі межі викликає зміну відтінку забарвлення оксидної плівки. Процес фарбування проводять при температурі 60–80 °С упродовж 10–20 хв. При зниженні температури розчину тривалість процесу зростає.

Таблиця 1.1 – Склад розчинів неорганічних солей для надання кольору поверхні окисованого алюмінію

| Колір поверхні деталі | Склад розчину, г/дм <sup>3</sup>             |  | Забарвлена сполука   |
|-----------------------|--|--|----------------------|
|                       | 1  | 2  |                      |
| Синій або блакитний   | 10–100 $\text{FeCl}_3$                       | 10–50 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ | Берлінська лазур     |
| Коричневий            | 10–100 $\text{CuSO}_4$                       | 10–50 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ | Гексаціаноферат міді |
| Чорний                | 40–100 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  | 15–25 $\text{KMnO}_4$                      | Оксид кобальту       |
| Жовтий                | 100–200 $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ | 50–100 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$   | Біхромат свинцю      |
| Золотисто-жовтий      | 10–50 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$      | 10–50 $\text{KMnO}_4$                      | Оксид марганцю       |
| Жовтогарячий          | 5–10 $\text{K}_2\text{CrO}_4$                | 50–100 $\text{AgNO}_3$                     | Хромат срібла        |

Забарвлення незадовільної якості видаляють шляхом обробки деталей у 25 %-му розчині  $\text{HNO}_3$ ; одразу після ретельної промивки деталі можна знову обробляти розчинами барвників.

### Запитання для самоконтролю

1. Завдяки чому в атмосферних умовах алюміній є стійким металом? Чому процес оксидування сприяє підвищенню хімічної стійкості алюмінію?
2. Методи одержання оксидних плівок на алюмінії. Хімічне оксидування, його недоліки і переваги.
3. Електрохімічний спосіб оксидування, його недоліки і переваги. Класифікація електролітів для електрохімічного оксидування.
4. Основні положення теорій формування оксидних плівок Кабрера–Мотта і Девальда.
5. Як впливає значення прикладеної напруги на товщину бар'єрного шару оксидної плівки? Чи можливе утворення суцільних оксидних плівок значної товщини?
6. Структура пористої оксидної плівки на алюмінії. Причини виникнення пор у оксидній плівці при анодуванні алюмінію.
7. Які електрохімічні і хімічні процеси відбуваються на аноді при оксидуванні алюмінію? Чи можливо виділення на аноді при оксидуванні водню і діоксиду вуглецю?
8. Перелічіть основні фактори, які впливають на зростання і властивості оксидної плівки.
9. Які зміни відбудуться з розмірами деталі при електрохімічному оксидуванні, якщо: а) електроліт не буде розчиняти утворений оксид; б) оксид повністю розчинятиметься у розчині електроліту? Що відбудеться з масою деталі при оксидуванні в кожному з випадків?
10. Дайте коротку характеристику процесу анодування у сульфатному електроліті. Шкідливі домішки у сульфатному електроліті.
11. Чому умовою успішного проведення процесу «глибокого» оксидування алюмінію є необхідність інтенсивного охолодження розчину електроліту і деталей?
12. Дайте коротку характеристику процесу анодування в хромовокислому електроліті. Для анодування яких деталей застосовують цей електроліт?

13. Дайте коротку характеристику процесу анодування в оксалатному електроліті. Чому при експлуатації ванни відбувається зниження концентрації щавлевої кислоти у розчині?

14. Оксидування в електроліті на основі сульфосаліцилової кислоти. Який основний недолік цього типу електроліту?

15. З якою метою проводять наповнення оксидних плівок? Перелічіть основні способи проведення цього процесу.

16. Наслідком чого є утворення кольорової плівки при забарвленні оксидної плівки неорганічними речовинами? Чому для одержання кольорових плівок на оксидованому алюмінії переважно використовують органічні барвники?

## 2. ПРАКТИЧНА ЧАСТИНА

### 2.1. Завдання для практичної роботи

*Завдання 1. Дослідження процесу оксидування алюмінію в сульфатному і хромовокислому електролітах.*

Дослідження процесу оксидування проводять з використанням установки (рис. 2.1), яка складається зі стабілізованого джерела живлення 1, вольтметрів  $V1$  (2) та  $V2$  (3), амперметра  $A$  (4), електролізера 5.

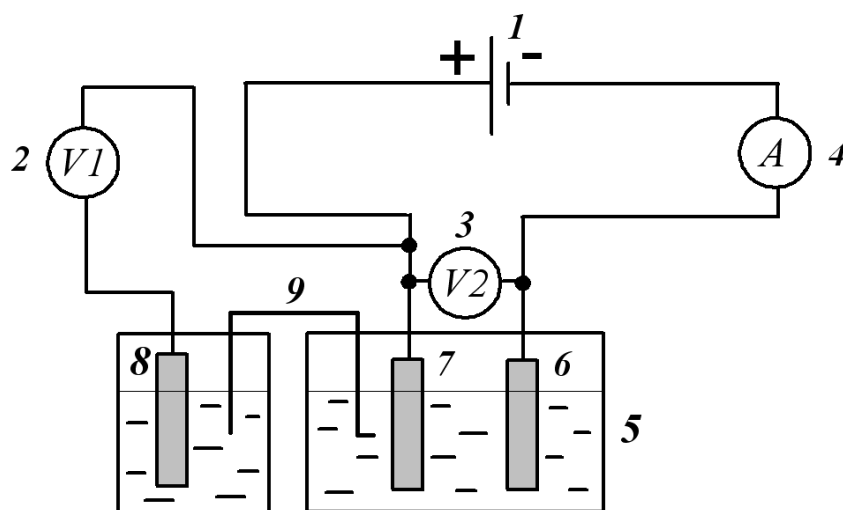


Рисунок 2.1 – Схема установки для оксидування алюмінію: 1 – стабілізоване джерело живлення; 2 – вольтметр для вимірювання напруги на електролізері; 3 – вольтметр для вимірювання потенціалу робочого електрода; 4 – амперметр; 5 – електролізер; 6, 7 – допоміжний і робочий електроди; 8 – електрод порівняння; 9 – електролітичний ключ

Для виконання завдання збирають електричний ланцюг, схема якого наведена на рис. 2.1. Як електролізер використовують скляний стакан об'ємом 0,5 дм<sup>3</sup>. Для запобігання підвищення температури електроліту вище допустимих меж електролізер розміщують у кристалізаторі, заповненому водою. Робочий електрод підключають до позитивної клема джерела живлення, допоміжний електрод – до негативної. Як допоміжний електрод використовують свинець, як електрод порівняння – насичений хлоридсрібний електрод.

Попередня підготовка робочого електрода складається з операцій шліфування зразка наждачним папером різного класу зерніння і знежирення у розчині складу, г/дм<sup>3</sup>: Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> – 15–35, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – 15–35, синтанол ОС-10 – 3–5. Температура розчину 60–80 °С, тривалість знежирення 5–20 хв.

Початкове шліфування робочого електрода проводять грубим папером, кінцеве – папером з найменшим зерном. Між операціями шліфування і знежирення зразок промивають дистильованою водою і просушують фільтрувальним папером.

Підготовка допоміжного електрода складається з попередньої і заключної промивок водопровідною і дистильованою водою, знежирення, просушування фільтрувальним папером.

Вимірювання проводять у потенціостатичному (при постійному значенні поданої на електролізер напруги) і гальваностатичному (при постійному значенні струму, який проходить через ланцюг) режимах анодування.

При роботі в потенціостатичному режимі періодично фіксують значення потенціалу робочого електрода вольтметром *V2* і струму електролізу – амперметром *A*. При роботі в гальваностатичному режимі періодично фіксують значення напруги на електролізері вольтметром *V1* і потенціалу робочого електрода вольтметром *V2*. Величина інтервалу між послідовними моментами фіксації значень досліджуваних параметрів залежить від швидкості протікання процесу анодування і встановлюється експериментально.

Оксидування в сульфатному електроліті проводять у 20 %-ній H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при температурі електроліту 18–23 °С і анодній густині струму 1; 1,5; 2 А/дм<sup>2</sup> протягом 40–60 хв.

Оксидування в хромовокислому електроліті проводять у розчині, який містить 100 г/дм<sup>3</sup> CrO<sub>3</sub>, при температурі 30–40 °С і анодній густині струму 1,5; 2; 2,5 А/дм<sup>2</sup> протягом 40–50 хв. Напругу при анодуванні упродовж перших 5 хв процесу підвищують до 40 В.

Дані вимірювань заносять до табл. 2.1 і будують графічні залежності густини струму, напруги на електролізері і потенціалу анода від тривалості електролізу.

На підставі аналізу отриманих залежностей визначають області формування оксиду бар'єрного і пористого типів, а також роблять висновок щодо внеску значення потенціалу анода в баланс напруги на електролізері.

Таблиця 2.1 – Експериментальні дані дослідження процесу оксидування алюмінію

| $S_{p.e},$<br>дм <sup>2</sup> | $E_{ст},$<br>В | $\tau, \text{хв}$ | Потенціостатичний режим |                 |               |                             | Гальваностатичний режим |                             |               |                 |
|-------------------------------|----------------|-------------------|-------------------------|-----------------|---------------|-----------------------------|-------------------------|-----------------------------|---------------|-----------------|
|                               |                |                   | $U, \text{В}$           | $E_j, \text{В}$ | $I, \text{А}$ | $j_a,$<br>А/дм <sup>2</sup> | $I, \text{А}$           | $j_a,$<br>А/дм <sup>2</sup> | $U, \text{В}$ | $E_j, \text{В}$ |
|                               |                |                   |                         |                 |               |                             |                         |                             |               |                 |

**Завдання 2.** Дослідження процесу оксидування алюмінію в оксалатному і трикомпонентному електролітах.

Схема установки, послідовність підготовки електродів, порядок проведення вимірювань та обробки отриманих результатів при виконанні даного завдання аналогічні наведеним у завданні 1.

Оксидування в оксалатному електроліті проводять у 5 %-му розчині щавлевої кислоти при температурі 30–35 °С і анодній густині струму 1; 2; 3 А/дм<sup>2</sup> протягом 30–40 хв. Напруга на ванні становить 50–90 В.

Для оксидування в трикомпонентному електроліті використовують розчин, який містить, г/дм<sup>3</sup>:  $C_7H_6O_6S$  – 100,  $C_2H_2O_4$  – 30,  $H_2SO_4$  – 3. Температура електроліту – 18–25 °С, густина струму 2; 2,5; 3 А/дм<sup>2</sup>, тривалість електролізу – 40–60 хв.

Експериментальні дані заносять до таблиці (див. табл. 2.1) і на їх основі будують графічні залежності густини струму, напруги на електролізері і потенціалу анода від тривалості електролізу.

**Завдання 3.** Дослідження процесу оксидування сплавів алюмінію в сульфатному електроліті.

Дослідження проводять, використовуючи для оксидування чистий алюміній, а також його сплави з магнієм і марганцем.

Електроліз проводять у гальваностатичному режимі, використовуючи установку, електрична схема якої наведена на рис. 2.1. Порядок підготовки електродів до роботи аналогічний наведеному в завданні 1.

Оксидування в сульфатному електроліті проводять у 20 %-ній  $H_2SO_4$  при температурі електроліту 18–23 °С і анодній густині струму 1,5 А/дм<sup>2</sup>

протягом 40–60 хв. Після оксидування зразки промивають водою, просушують, одержані результати заносять до таблиці 2.2.

Таблиця 2.2 – Експериментальні дані дослідження процесу оксидування сплавів алюмінію

| Марка сплаву | $S_{p.e.}, \text{дм}^2$ | $j_a, \text{А/дм}^2$ | $I, \text{А}$ | $t, ^\circ\text{C}$ | $\tau, \text{хв}$ | Зовнішній вигляд електрода |
|--------------|-------------------------|----------------------|---------------|---------------------|-------------------|----------------------------|
|              |                         |                      |               |                     |                   |                            |

**Завдання 4. Одержання наповнених та забарвлених оксидних плівок.**

Оксидовані в сульфатному електроліті зразки, виготовлені з чистого алюмінію, після анодування ретельно промивають у дистильованій воді і піддають обробці в розчинах наповнення і забарвлення. Склад і режим обробки зразків наведено у табл. 2.3.

Таблиця 2.3 – Склад розчинів і режим обробки оксидованого алюмінію для одержання наповнених або забарвлених плівок

| Склад розчину  |                               | Режим обробки       |                   |
|--|-------------------------------|---------------------|-------------------|
| Компонент  | Концентрація, $\text{г/дм}^3$ | $t, ^\circ\text{C}$ | $\tau, \text{хв}$ |
| Розчин для наповнення оксидних плівок                                    |                               |                     |                   |
| $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ( $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) | 40–50                         | 90–95               | 20–30             |
| Розчин для забарвлення оксидних плівок                                   |                               |                     |                   |
| Барвник глибоко-чорний світлочутливий ( $\text{pH} = 4,8$ )              | 10–15                         | 50–70               | 10–15             |

Анодування проводять в 20 %-ній  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при температурі електроліту 18–23  $^\circ\text{C}$  і анодній густині струму 1,5  $\text{А/дм}^2$  протягом 40–60 хв.



## **2.2. Порядок оформлення звіту до лабораторної роботи**

Звіт до лабораторної роботи повинен містити:

- 1) назву роботи;
- 2) мету роботи;
- 3) основні теоретичні положення;
- 4) коротке викладення суті завдання з описом методики його виконання і схемою установки;
- 5) викладення результатів дослідів та основних спостережень, отриманих при його проведенні;
- 6) висновок.

Звіт повинен бути оформлений на аркушах паперу формату А4 або аркушах зошита в клітинку відповідно до СТБУЗ-ХПІ-3.01-2010 «Текстовые документы в сфере учебного процесса. Общие требования к выполнению».

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Верник С. Химическая и электрохимическая обработка алюминия и его сплавов / С. Верник, Р. Пиннер. – Л. : Судпромгиз, 1960. – 388 с.
2. Шрейдер А.В. Оксидирование алюминия и его сплавов / А.В. Шрейдер. – М. : Металлургиздат, 1960. – 223 с.
3. Грилихес С.Я. Оксидирование и фосфатирование металлов / С.Я. Грилихес. – Л. : Машиностроение, 1971. – 120 с.
4. Анодные оксидные покрытия на металлах и анодная защита / И.Н. Францевич, А.Н. Пилянкевич, В.А. Лавренко и др. – К. : Наукова думка, 1985. – 280 с.
5. Аверьянов Е.Е. Справочник по анодированию / Е.Е. Аверьянов. – М. : Машиностроение, 1988. – 224 с.
6. Практикум по прикладной электрохимии : учеб. пособ. для вузов / Н.Г. Бахчисарайцян, Ю.В. Борисоглебский, Г.К. Буркат и др. ; под ред. В.Н. Кудрявцева, В.Н. Варыпаева. – Л. : Химия, 1990. – 304 с.

## ЗМІСТ

|  |           |
|--|-----------|
| Вступ .....  | 3         |
| <b>1. Основні положення .....</b>  | <b>3</b>  |
| <b>1.1. Електрохімічне оксидування алюмінію .....</b>                          | <b>5</b>  |
| 1.1.1. Процес анодного окислення алюмінію .....                                | 5         |
| 1.1.2. Формування оксидних плівок бар'єрного типу .....                        | 7         |
| 1.1.3. Формування пористих оксидних плівок .....                               | 10        |
| 1.1.4. Фактори, які впливають на формування оксидної плівки .....              | 13        |
| <b>1.2. Технологія електрохімічного оксидування алюмінію .....</b>             | <b>16</b> |
| 1.2.1. Оксидування в сульфатному електроліті .....                             | 17        |
| 1.2.2. «Глибоке» оксидування .....   | 19        |
| 1.2.3. Оксидування в хромовокислом електроліті .....                           | 21        |
| 1.2.4. Оксидування в оксалатному електроліті .....                             | 22        |
| 1.2.5. Оксидування в електролітах на основі сульфосаліцилової<br>кислоти ..... | 23        |
| <b>1.3. Завершальна обробка оксидованого алюмінію .....</b>                    | <b>24</b> |
| Запитання для самоконтролю .....   | 27        |
| <b>2. Практична частина .....</b>  | <b>29</b> |
| 2.1. Завдання для практичної роботи .....                                      | 29        |
| 2.2. Порядок оформлення звіту до лабораторної роботи .....                     | 33        |
| Список літератури .....  | 34        |

Навчальне видання

**Методичні вказівки**  
**до лабораторної роботи за темою**  
**«Електрохімічне оксидування алюмінію і його сплавів»**  
для студентів спеціальності «Технічна електрохімія»  
денної та заочної форм навчання

Укладач    ПИЛИПЕНКО Олексій Іванович

Роботу до видання рекомендував  
Відповідальний за випуск  
Редактор

Я.М. Пітак  
Б.І. Байрачний  
Ю.І. Гуренко

План 2015 р., поз. 163

Підп. до друку 29.01.2016. Формат 60×84 <sup>1</sup>/<sub>16</sub>. Папір офісний. Riso-друк.  
Гарнітура Таймс. Ум. друк. арк. 0,5. Наклад 50 прим. Зам. № 4.

---

Видавничий центр «МОДЕЛІСТ».  
(ФО-П Миронов М.В., свідоцтво про державну реєстрацію ВО4 № 022953)  
м. Харків, вул. Червонопрапорна, 3, літер Б-1  
Тел.: (057)717-03-54  
**[www.modelist.in.ua](http://www.modelist.in.ua)**

---